日本国特許庁 PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT



紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて ・ 事項と同一であることを証明する。

as is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed

願年月日 of Application:

1991年 1月23日

類番号 wation Number:

平成 3年特許顯第024023号

顧 人 nt (s):

松下電器産業株式会社

1992年 1月17日







出缸平 03-111989

0.3 - 0.24023

【書類名】

特許願

【整理番号】

IK90273

【提出日】

平成 3年 1月23日

【あて先】

特許庁長官 植松 敏 殿

【国際特許分類】

B32B 7/00

【発明の名称】

撥水撥油件被膜及びその製造方法

【請求項の数】

9

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会

社内

【氏名】

小川 一文

【特許出願人】

【識別番号】

000005821

【郵便番号】

571

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】

松下電器産業株式会社

【代表者】

谷 井 昭 雄

【代理人】

【識別番号】

100095555

【郵便番号】

530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満4丁目9番2号西天満ビル210号

【弁理士】

【氏名又は名称】

池内寛幸

【電話番号】

06-361-9334

【代理人】

【識別番号】

100076576

【郵便番号】

530

【住所又は居所】 大阪市北区西天満4丁目9番2号西天満ビル210号

1

【弁理士】

03-024023

【氏名又は名称】 佐 藤 公 博

【電話番号】 06-361-9334

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

7 147

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】

14,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9003743

【書類名】 明細書

【発明の名称】 撥水撥油性被膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面に形成された撥水撥油性被膜であって、前記被膜は少なくとも親水性微粒子と、フロロカーボン基およびシロキサン基を含むポリマーとで形成された凸凹な膜であることを特徴とする撥水撥油性被膜。

【請求項2】 凸凹な膜層が、シロキサン結合によって基体と化学結合してなる請求項1記載の撥水撥油性被膜。

【請求項3】 表面に水酸基を含む基体を用意し、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた非水系の溶媒を塗布する工程またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた溶媒を塗布する工程と、基体諸とも加熱ベーキングを行なう工程を含むことを特徴とする撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項4】 表面に水酸基を含む基体として金属、シリカまたはセラミックを用いる請求項3記載の撥水撥油件被膜の製造方法。

【請求項5】 表面に水酸基を含む基体として、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気で処理して親水性化したプラスチックを用いる請求項3記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項6】 フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質として、 $CF_3-(CF_2)_n-R-SiX_pC1_{3-p}$ (nは0または整数、Rはアルキル基、エチレン基、アセチレン基、Siまたは酸素原子を含む置換基、XはHまたはアルキル基等の置換基、pは0または1または2)を用いる請求項3記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項7】 フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質として、 $CF_3-(CF_2)_n-R-SiY_q$ (OA) $_{3-q}$ (nは0または整数、Rはアルキル基、エチレン基、アセチレン基、Siまたは酸素原子を含む置換基、YはHまたはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基(ただし、AはHまたはアルキル基)、qは0または1または2)を用いる請求項3記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項8】 フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒中に、前記物質の架橋剤としてSiX_SCl_{4-S} (XはHまたはアルキル基などの置換基、sは0または1または2)を添加する請求項3記載の撥水撥油性被膜の製造方法。

【請求項9】 フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に架橋剤として SiY_t (OA) $_{4-t}$ (Yはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基(ただし、AはHまたはアルキル基)、tは0または1または2)を添加する請求項3記載の撥水撥油件被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は、撥水撥油性を必要とする電化製品や自動車、産業機器等で用いる撥 水撥油コーティング膜及びその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等には、耐熱性、耐候性、耐摩 耗性の超薄膜コーティングが要望されている。

[0003]

従来より撥水撥油を目的とした広く用いられているコーティング膜の製造方法は、一般に、A1基体などの表面をブラスト処理、ワイヤーブラシや化学エッチング等で荒し、表面を粗面化処理し、さらにプライマー等を塗布した後、ポリ4フッ化エチレン等のフロロカーボン系微粉末をエタノール等に懸濁させた弗素エナメル等の塗料を塗布し乾燥後、400℃程度で1時間程度ベーキング(焼き付け処理)をおこない、基体表面にフロロカーボン系ポリマーを焼き付ける方法が用いられてきた。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この方法では製造が容易である反面、ポリマーと基体は単にア ンカー効果でのみ接着されているに過ぎないため、基体との密着件に限界があり 、また、コーティング膜表面は400℃の高温ベーキングをおこなうため表面が 平坦化されて良好な撥水撥油面が得られなかった。従って、電化製品や自動車、 産業機器等の撥水撥油性のコーティング膜を必要とする機器の製造方法としては 不十分であった。

[0005]

本発明は前記従来技術の課題を解決するため、基体と密着性よく且つピンホールが無く、しかも表面にミクロンオーダの小さな凸凹があり撥水撥油性、耐久性が優れたフッ素を含有するコーティング膜を提供することを目的とする。

[0006]

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の撥水撥油性被膜は、基材の表面に形成された撥水撥油性被膜であって、前記被膜は少なくとも親水性微粒子と、フロロカーボン基およびシロキサン基を含むポリマーとで形成された凸凹な膜であることを特徴とする。

[0007]

前記構成においては、凸凹を有する膜が、シロキサン結合によって基体と化学 結合してなるものである。

[0008]

また本発明の撥水撥油性被膜の製造方法は、表面に水酸基を含む基体を用意し、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた非水系の溶媒を塗布する工程、またはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた溶媒を塗布する工程と、基体諸とも加熱ベーキングを行なう工程を含むことを特徴とする。

[0009]

前記構成においては、表面に水酸基を含む基体として金属またはセラミックを 用いることが好ましい。

[0010]

前記構成においては、表面に水酸基を含む基体として、予め表面を酸素を含む プラズマ雰囲気で処理して親水性化したプラスチックを用いることもできる。 [0011]

前記構成においては、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質として、 CF_3 ー $(\mathrm{CF}_2)_n$ ーRーSiX $_p$ $\mathrm{C1}_{3-p}$ (nは0または整数、Rはアルキル基、エチレン基、アセチレン基、Siまたは酸素原子を含む置換基、XはHまたはアルキル基等の置換基、pは0または1または2)を用いることが好ましい。

[0012]

また前記構成においては、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質として、 CF_3 - $(CF_2$) $_n$ - R - S i Y_q (OA) $_{3-q}$ $\{n$ は0 または整数、R はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、S i または酸素原子を含む置換基、Y はHまたはアルキル基などの置換基、OA はアルコキシ基(ただし、A はHまたはアルキル基)、Q はO または1 または2 $\}$ を用いることが好ましい。

[0013]

また前記構成においては、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒中に、前記物質の架橋剤として SiX_SC1_{4-S} (XはHまたはアルキル基などの置換基、Sk0または1または2)を添加することが好ましい。

[0014]

また前記構成においては、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒中に架橋剤として SiY_t (OA) $_{4-t}$ (Yはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基、(ただし、AはHまたはアルキル基) t は 0 または 1 または 2)を添加することが好ましい。

[0015]

【作用】

前記本発明の撥水撥油性被膜の構成によれば、基材の表面に形成された撥水撥油性被膜であって、前記被膜は少なくともミクロンオーダーの親水性微粒子と、フロロカーボン基およびシロキサン基を含むポリマーとで形成されているので、基体と密着性よく且つピンホールが無く、しかも表面にミクロンオーダの小さな凸凹があり撥水撥油性、耐久性が優れたフッ素を含有するコーティング膜とする

ことができる。

[0016]

また前記本発明の製造方法の構成によれば、表面に親水性の水酸基(一〇H)を含む基体を用い、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた非水系の溶媒、あるいはフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面が親水性の微粒子を混ぜた溶媒を塗布し、基体諸とも水分を含む雰囲気中で加熱ベーキングを行なうと、前記基体表面に存在したOH基とが脱塩酸あるいは脱アルコール反応を生じ、フロロカーボン基を有するポリマーが、基体表面存在したOH基の〇を介して基体に化学結合されたフロロカーボン系コーティング膜が前記表面が親水性の微粒子を取り込んだ形で作成できる。このとき、フロロカーボン基を有するポリマーは一〇一を介して基体と化学結合されているため、極めて密着性が優れている。さらに、ここで、フロロカーボン系コーティング膜の厚みを前記表面が親水性の微粒子の直径より薄くしておけば、当然前記表面は親水性の微粒子により表面が凸凹となり、しかもこのとき表面が親水性の微粒子の表面も含め同様にフロロカーボン系のコーティング膜でおおわれるので、きわめて撥水撥油性の優れた表面に任意の凸凹のあるフロロカーボン系コーティング膜を形成できる。

[0017]

なお、このとき表面の凸凹の荒さは、添加する微粒子の直径と添加量で制御できる。また、表面に水酸基を含む基体としては、自然酸化膜で覆われた金属またはセラミックやガラスを用いることができるが、プラスチックのような酸化膜を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気で処理して親水性化しておけばよい。

[0018]

また、表面に水酸基を含む微粒子としては、自然酸化膜で覆われた金属または セラミック、ガラス等を用いることができるが、プラスチックのような酸化膜を 持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気で処理して親水性 化しておけばよい。

[0019]

フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質としては、 CF_3 ー (CF_2) $_{\mathbf{n}}$ ー $\operatorname{R-SiX}_{\mathbf{p}}$ $\operatorname{C1}_{3-\mathbf{p}}$ (nto) または整数、 Rt Rt

[0020]

さらに、形成されたフロロカーボン系コーティング膜の硬度を調節するためには、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒の場合は、前記物質の架橋剤として SiX_SC1_{4-S} (XはHまたはアルキル基などの置換基、sは0または1または2)を添加して用い、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた溶媒の場合は、架橋剤として SiY_t (OA) $_{4-t}$ (Yはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基、(ただし、AはHまたはアルキル基) tは03または13または2)を用いることで、作成されたフロロカーボン系コーティング膜内の3次元架橋密度が調整でき、表面に任意の凸凹のあるフロロカーボン系コーティング膜の硬度を制御できる作用がある。

[0021]

【実施例】

以下、実施例を図面を用いて説明する。なお本発明は下記の実施例によって限 定されるものではない。

[0022]

実施例1

例えば、図1に示すように、親水性基体1 {ガラス等のセラミクス、A1やCu等の金属、表面を親水化したプラスチック基板 (プラスチックの様な表面に酸化膜を持たない物質であれば、予め表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で、例えば100Wで20分処理して親水性化即ち表面に水酸基を導入しておけばよい (

[0023]

たとえば、CF $_3$ CH $_2$ O (CH $_2$) $_{15}$ SiCl $_3$ を1%、および直径が0.5~50ミクロン (さらに好ましくは1~10ミクロン) の表面に親水性の $_1$ O H基を含むシリカ微粒子2を10%程度の濃度で溶解または懸濁した80% $_1$ 0%キザデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面にSiOH結合を数多く持つポリシロキサン塗膜の形成された基板表面に塗布し、水分を含む雰囲気中で200 $_1$ C、30分程度ベーキングを行なうとCF $_3$ CH $_2$ O (CH $_2$) $_{15}$ Si (O $_1$) の結合が生成され、0.5~50ミクロン (さらに好ましくは1~10ミクロン) 凸凹を持つ1~5ミクロン厚さのフロロカーボン系コーティング膜3が製造できた(図4)。この図4のA部拡大図が図3である。なお、このコーティング膜は碁番目試験を行なっても全く剥離することがなかった。

[0024]

このときまた、フロロカーボン基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒中に前記物質の架橋剤として SiX_SC1_{4-S} (XはHまたはアルキル基などの置換基、 $SiC1_4$ を3重量パーセント)しておけば、 $CF_3CH_2O(CH_2)_{15}Si(O-)_3$ の結

合が \cdots Si (O-) 3の結合を介して3次元的に架橋されて、Si $C1_4$ を添加してない場合に比べ約2倍の硬度のフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。

[0025]

ちなみに、このようにして作成された表面に10ミクロン程度の凹凸があるフロロカーボン系コーティング膜の水に対する濡れ角度はおよそ130~140度であった。

[0026]

また上記実施例では試薬として、CF $_3$ CH $_2$ O(CH $_2$) $_{15}$ SiCl $_3$ 、CF $_3$ (CF $_2$) $_5$ (CH $_2$) $_2$ SiCl $_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んでおけば、塗膜形成後 5 メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに 1 0倍程度の硬度の塗膜も容易に得られる。また、フロロカーボン系界面活性剤として上記のもの以外にもCF $_3$ (CH $_2$) $_2$ Si (CH $_3$) $_2$ (CH $_2$) $_1$ SiCl $_3$ 、F(CF $_2$) $_4$ (CH $_2$) $_2$ Si (CH $_3$) $_2$ (CH $_2$) $_3$ SiCl $_3$ 、CF $_3$ COO (CH $_2$) $_1$ SiCl $_3$ 等が利用できる。

[0027]

実施例2

例えば、図5に示すように、実施例1と同様に親水性基板11を、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質と表面に親水性の-OH基を含む微粒子12を混ぜたアルコール溶媒(例えば、 $CF_3-(CF_2)_n-R-SiY_q$ (OA) $_{3-q}$ ($_{1}$ にのまたは整数、 $_{2}$ Rはアルキル基、エチレン基、アセチレン基、Siまたは酸素原子を含む置換基、YはHまたはアルキル基などの置換基、OAはアルコキシ基(ただし、AはHまたはアルキル基)、 $_{2}$ な管布し(図6)、 $_{2}$ 200 $_{2}$ 、 $_{3}$ 30分程度ベーキングを行なうと基体11および表面が親水性の微粒子12は表面に $_{2}$ にフッ素を含むアルコキシシラン系界面活性剤のアルコキシ基と $_{3}$ の結合が生成され、基板および微粒子表面にフッ素を含むシロキサンフロロカーボン系ポリマー膜13が基板と化学結合

した状態で形成される(図7)。

[0028]

例えば、 CF_3 CH_2 O (CH_2) $_{15}S$ i (OCH_3) $_3$ を 1%、および直径が 0.5 ~ 5 0 ミクロン(さらに好ましくは $1\sim 1$ 0 ミクロン)の表面に親水性の -O H基を含むシリカ微粒子 1 2 を 1 0 %程度の濃度で溶解または懸濁したエタノール溶液を調整し、前記基板表面に塗布し、200℃30分程度ベーキングを行なうと CF_3 CH_2 O (CH_2) $_{15}S$ i (O-) $_3$ の結合が生成され、0.5 ~ 5 0 ミクロン(さらに好ましくは $1\sim 1$ 0 ミクロン)の凸凹のある $1\sim 5$ ミクロン厚さのフロロカーボン系コーティング膜 1 3 が製造できた(図 8)。図 8 の B 部拡大図が図 7 である。なお、この塗膜は碁番目試験を行なっても全く剥離することがなかった。

[0029]

またこのとき、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた 溶媒中に前記物質の架橋剤として SiY_t (OA) $_{4-t}$ (Yはアルキル基などの 置換基、OAはアルコキシ基、 (ただし、AはHまたはアルキル基) tは 0 または 1 または 2)を添加(例えば、Si (OCH $_3$) $_4$ を 5 重量パーセント)して おけば、 CF_3 CH_2 O (CH_2) $_{15}Si$ (O-) $_3$ の結合が…Si (O-) $_3$ の結合を介して 3 次元的に架橋されて、Si (OCH $_3$) $_4$ を添加してない場合 に比べ約 $2\sim2$. 5 倍の硬度のフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。

[0030]

ちなみに、このようにして作成された表面に10ミクロン程度の凹凸があるフロロカーボン系コーティング膜の水に対する濡れ角度はおよそ135~140度であった。

[0031]

このときまた、フロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた 溶媒中に前記物質の架橋剤として $Si(OC_3H_7)_4$ を10重量パーセント添加しておいた場合、約4倍の硬度のフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。

[0032]

また、同様のコーティングをフロロカーボン系ポリマー(ポリ4フッ化エチレン)の微粒子をさらに20%分散添加したフロロカーボン基及びアルコキシシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒を用いて行なった場合、硬度は従来並となったが従来に比べて極めて密着性の優れたフロロカーボン系コーティング膜が製造できた。

[0033]

さらにまた、上記実施例では試薬としてCF $_3$ CH $_2$ O(CH $_2$) $_{15}$ Si(OCH $_3$) $_3$ 、CF $_3$ (CF $_2$) $_5$ (CH $_2$) $_2$ Si(OC $_2$ H $_5$) $_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んでおけば、塗膜形成後 5メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに 1O倍程度の硬度の塗膜も容易に得られる。

[0034]

また、フロロカーボン系界面活性剤として上記のもの以外にもCF $_3$ (CH $_2$) $_2$ Si (CH $_3$) $_2$ (CH $_2$) $_{15}$ Si (OCH $_3$) $_3$ 、F (CF $_2$) $_4$ (CH $_2$) $_2$ Si (CH $_3$) $_2$ (CH $_2$) $_9$ Si (OCH $_3$) $_3$ 、CF $_3$ COO (CH $_2$) $_{15}$ Si (OC $_2$ H $_5$) $_3$ 等が利用できる。

[0035]

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、親水性基板表面に撥水撥油性膜の優れた 1~10ミクロンの凸凹のあるフロロカーボン系コーティング膜を基板と化学結合した状態で高密度にピンホール無く、かつ均一な厚みで、非常に薄く形成できる。従って、撥水撥油性が高く、耐久性の極めて高い高性能フロロカーボン系コーティング膜を提供できる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明の実施例1の製造工程を説明するための断面概念図。
- 【図2】同、分子レベルの拡大断面図。
- 【図3】同、分子レベルの拡大断面図であり、図4のA部の分子レベルの拡大断面図。
 - 【図4】本発明の実施例1の被膜を説明するための断面概念図。

03 - 024023

- 【図5】本発明の実施例2の製造工程を説明するための断面概念図。
- 【図6】同、分子レベルの拡大断面図。
- 【図7】同、分子レベルの拡大断面図であり、図8のB部の分子レベルの拡大断面図。
 - 【図8】本発明の実施例2の被膜を説明するための断面概念図。
- 【符号の説明】 1,11…親水性基板、 2,12…微粒子、 3,13 …撥水撥油性被膜

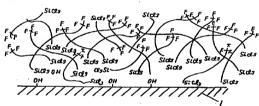
【書類名】

図面

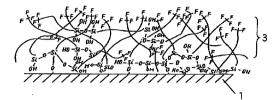
【図1】



【図2】



【図3】



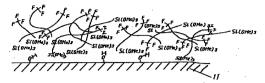
【図4】



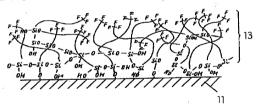
【図5】







【図7】







【書類名】

要約書

【要約】

【目的】少なくとも親水性微粒子と、フロロカーボン基およびシロキサン基 を含むポリマーとで被膜を形成することにより、基体と密着性が強く、かつ撥水 撥油性、耐久性などに優れたコーティング膜とする。

【構成】親水性基体表面にシリカ等の親水性微粒子と、フロロカーボン基と クロロシラン基又はアルコキシシラン基を含む物質とを混ぜた非水系の溶媒を薄く塗布する工程と、ベーキングする工程により、表面が凸凹の撥水撥油性の優れた被膜を得る。この被膜は表面がミクロンオーダーの凸凹を有し、さらにシロキサン基によって基体と化学結合し、弗素を含む部分が表層にくる。

【選択図】 図3

03-024023

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000005821

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】

松下電器産業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100095555

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビ

ル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】

池内 寛幸 申請人

【代理人】 【識別番号】

100076576

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区西天満4丁目9番2号 西天満ビ

ル210号室 池内・佐藤特許事務所

【氏名又は名称】

佐藤 公博



一出願 人 履歴 情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社